



Badanie mobilności metali ciężkich w glebie

Nieustanny rozwój przemysłu wiąże się z coraz silniejszym zanieczyszczeniem środowiska glebowego metalami ciężkimi, do których należą m.in. żelazo, miedź, chrom, cynk, ołów, kadm, rtęć i tal. Metale ciężkie obecne w glebie stają się częścią łańcucha pokarmowego, ponieważ stosunkowo łatwo przenikają do organizmów żywych. Rośliny będące źródłem pokarmu dla ludzi i zwierząt pobierają metale ciężkie z gleby, akumulują je, a następnie przenoszą na wyższe poziomy troficzne. Negatywne oddziaływanie metali ciężkich na środowisko nie jest warunkowane jedynie ich całkowitą zawartością w glebie. O toksyczności decyduje forma metalu oraz jego mobilność i biodostępność, które zależą od właściwości form pierwiastka i jego wiązania ze składnikami fazy stałej gleby. Na mobilność i biodostępność metali ciężkich w glebie wpływa wiele czynników, które mogą je zwiększać (rozpuszczanie, desorpcja, mineralizacja) lub ograniczać (sorpcja specyficzna, biologiczna oraz wymienna, zjawisko strącania). Istotny wpływ na mobilność metali ma również sama gleba, jej właściwości fizykochemiczne, a zwłaszcza jej odczyn, kationowa pojemność sorpcyjna, potencjał oksydo-redukcyjny, zawartość substancji organicznej, zawartość węgla wapnia, skład granulometryczny oraz forma metali i ich zawartość.

Metalem ciężkim, stanowiącym poważne zagrożenie dla środowiska glebowego jest chrom. Do zanieczyszczenia gleby chromem w głównej mierze dochodzi na skutek działalności człowieka. Wynika to z nieodpowiedniego odprowadzania ścieków przemysłowych do wód i gleb, składowania odpadów stałych oraz emisji pyłów z zakładów przemysłowych. W środowisku glebowym chrom występuje głównie na III stopniu utlenienia w formie unieruchomionej (nierozpuszczalny $\text{Cr}(\text{OH})_3$, w postaci nierozpuszczalnych i nieruchliwych kompleksów wielkocząsteczkowych z materią organiczną). Chrom na VI stopniu utlenienia pochodzi głównie z działalności człowieka i występuje w glebie w postaci anionów chromianowych(VI) (CrO_4^{2-}) oraz wodorochromianowych(VI) (HCrO_4^-), które są bardzo mobilne. Oznacza to, że mogą one przenikać do wód gruntowych i powodować skażenia wód, gleb i roślin na nich rosnących, co stanowi zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt.

Badanie mobilności chromu w glebie jest ważnym zagadnieniem, ponieważ pozwala określić stopień zagrożenia tym metalem środowiska przyrodniczego oraz ocenić negatywny wpływ na stan zdrowia oraz życia człowieka i zwierząt. Dzięki uzyskanym wynikom, odpowiednie służby nadzorujące stan jakości środowiska, takie jak Wojewódzkie Inspektoraty Ochrony Środowiska mogą podjąć decyzję o działaniach rekultywacyjnych na glebach zanieczyszczonych bądź zdegradowanych.





Celem ćwiczenia jest zapoznanie z metodą ekstrakcji mobilnych frakcji metali ciężkich z gleby wspomaganej ultradźwiękami oraz porównanie efektywności ekstrakcji form Cr(VI) z zastosowaniem różnych ekstrahentów: Na_2CO_3 o stężeniu 0,1 mol/L oraz CH_3COOH o stężeniu 0,43 mol/L. Do oznaczania formy Cr(VI) w otrzymanych ekstraktach zastosowano metodę atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją płomieniową (FAAS).

Wykonanie ćwiczenia

Przygotowanie ekstraktów gleby

Badane próbki gleby pobrano z terenu dawnej garbarni zgodnie z Polską Normą PN-R-04031, z zastosowaniem techniki losowej przy użyciu laski glebowej. Próbkę ogólną składającą się z 10-20 próbek pierwotnych (0,2 kg), przetransportowano do laboratorium, gdzie oddzielono od niej zanieczyszczenia dużych rozmiarów i przesiano przez sito o średnicy 2 mm. Część próbek pozostawiono do przeprowadzenia podstawowych badań fizykochemicznych (skład granulometryczny, zawartość węgla organicznego, zawartość materii organicznej, pH, wilgotność, całkowita zawartość Cr). Pozostałą część zamrożono w temp. -18°C , aby zapobiec zmianom oryginalnej specjacji chromu. Całkowita zawartość chromu w niektórych próbkach przekraczała dopuszczalne stężenia tego pierwiastka dla gruntów rolniczych (RMS z dn. 9 września 2002r).

Do wydzielania form chromu z gleb zanieczyszczonych zastosować 0,1 mol/L roztwór Na_2CO_3 oraz 0,43 mol/L CH_3COOH . Ekstrakcję chromu z gleby przeprowadzić w łaźni ultradźwiękowej zgodnie z następującą procedurą.

Do próbek odważyć po 1 g gleby i zalać 50 mL 0,1 mol/L roztworu Na_2CO_3 o $\text{pH}=9,5$ (dwie równoległe próbki) lub 50 mL 0,43 mol/L roztworu CH_3COOH (dwie równoległe próbki). Probówki umieścić w statywie i wstawić do łaźni ultradźwiękowej. Ekstrakcję gleby prowadzić przy mocy ultradźwięków 100% przez 45 min w temperaturze nie przekraczającej 30°C . Temperaturę w łaźni utrzymywać poprzez wymianę wody po każdym 10-15 minutowym cyklu. Otrzymane ekstrakty odwirować przez 15 minut z prędkością 3000 obrotów na minutę. Roztwór z nad osadu przenieść do 40 mL pojemników polietylenowych i szczelnie zamknąć. Przygotowywane ekstrakty przechować w lodówce w temperaturze około 5°C . Wszystkie ekstrakty przefiltrować przed analizą i odpowiednio rozcieńczyć.



Oznaczenie jonów chromu(VI) metodą FAAS

Odczynniki :

Roztwór Na_2CO_3 o stężeniu 0,1 mol/L.

Roztwór CH_3COOH o stężeniu 0,43 mol/L

Roztwór wzorcowy podstawowy jonów Cr(VI) o stężeniu 1000 $\mu\text{g/mL}$.

Roztwory robocze jonów Cr(VI) o stężeniu 50 $\mu\text{g/mL}$ sporządzić przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu podstawowego Cr(VI) 1000 $\mu\text{g/mL}$ roztworem Na_2CO_3 o stężeniu 0,1 mol/L lub CH_3COOH o stężeniu 0,43 mol/L.

Przygotowanie wykresów wzorcowych Cr

1. Przygotowanie wykresu wzorcowego w 0,1 mol/L Na_2CO_3 : do kolejnych kolbek miarowych o pojemności 10 mL odmierzyć pipetą 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 i 1,5 mL roztworu wzorcowego Cr(VI) o stężeniu 50 $\mu\text{g/mL}$ i uzupełnić roztworem 0,1 mol/L Na_2CO_3 do kreski.
2. Przygotowanie wykresu wzorcowego w 0,43 mol/L CH_3COOH : do kolejnych kolbek miarowych o pojemności 10 mL odmierzyć pipetą 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 i 1,5 mL roztworu wzorcowego Cr(VI) o stężeniu 50 $\mu\text{g/mL}$ i uzupełnić roztworem 0,43 mol/L CH_3COOH do kreski.
3. Pomiary absorbancji wzorców Cr(VI) przeprowadzić metodą FAAS w warunkach pomiarowych zamieszczonych w tabeli 1. Przed pomiarem przeprowadzić optymalizację położenie palnika i przepływu gazu palnego. W tym celu przygotować wagowo 20 mL roztworu Cr(VI) odmierzając pipetą 1mL roztworu wzorcowego Cr(VI) o stężeniu 50 $\mu\text{g/mL}$ i uzupełnić roztworem 0,43 mol/L CH_3COOH lub 0,1 mol/L Na_2CO_3 .

Tabel 1. Warunki pomiarowe podczas oznaczania chromu metodą FAAS.

| | |
|---------------------------------|--|
| Spektrometr | Solaar M6, Thermo Electron Corporation |
| Analityczna długość fali | 357,8 nm |
| Szerokość szczeliny spektralnej | 0,5 nm |
| Prąd lampy | 6 mA |
| Korekcja tła | deuterowa |
| Płomień | acetylen – powietrze |
| Wysokość palnika | 11,0 mm |
| Przepływ gazu palnego | 1,4 L/min |

4. Wykreślić zależność $A = f(c)$.

Oznaczenie chromu(VI) w otrzymanych ekstraktach gleby

1. Wykonać pomiary absorbancji próbek metodą FAAS w optymalnych warunkach pomiarowych.
2. Korzystając z odpowiednich wykresów wzorcowych odczytać stężenie jonów Cr(VI) w badanych roztworach i przeliczyć na ich zawartość w glebie pobranej do ekstrakcji.



3. Obliczyć udział frakcji Cr(VI) wyekstrahowanej z gleby odpowiednimi roztworami ekstrakcyjnymi w całkowitej zawartości chromu w glebie.

Sprawozdanie:

W opisie należy umieścić wykresy wzorcowe Cr(VI) w roztworach Na₂CO₃ o stężeniu 0,1 mol/L i CH₃COOH o stężeniu 0,43 mol/L oraz wyniki oznaczania Cr(VI) w otrzymanych ekstraktach gleby. Należy porównać zawartości Cr(VI) wyekstrahowane z gleby roztworami 0,1 mol/L Na₂CO₃ oraz 0,43 mol/L CH₃COOH i na tej podstawie ocenić moc ekstrakcyjną zastosowanych roztworów. Przedstawić zasadę działania stosowanych roztworów ekstrakcyjnych i zaproponować roztwór pozwalający na ekstrakcję rozpuszczalnych i trudno rozpuszczalnych form Cr(VI). Porównać otrzymane wyniki z danymi literaturowymi i ocenić zanieczyszczenie gleby formą Cr(VI).

Wymagania

1. Metale ciężkie w glebie. Wpływ różnych czynników na mobilność metali w glebie (właściwości fizykochemiczne gleby, stężenie zanieczyszczeń, warunki środowiskowe).
2. Źródła i skutki zanieczyszczenia gleby chromem. Toksyczność chromu.
3. Metody ekstrakcji sekwencyjnej i pojedynczej metali z gleby. Sposoby wspomagania procesów ekstrakcji (działanie temperatury, ciśnienia, ultradźwięków, mikrofal)
4. Metody ekstrakcji form rozpuszczalnych i trudno rozpuszczalnych Cr(VI) z gleby, stosowane ekstrahenty i zasady ich działania.
5. Oznaczanie chromu metodą FAAS: zasada pomiaru, budowa spektrometru, charakterystyka metody.

Literatura

1. B. Krasnodębska-Ostręga, Frakcjonowanie jako metoda oceny mobilności pierwiastków w glebach i osadach, w D. Baralkiewicz, E. Bulska, *Specjacja chemiczna - problemy i możliwości*, Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2009, str. 274
2. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi. Dziennik Ustaw Nr 165 Poz. 1359
3. A. Ociepa - Kubicka, E. Ociepa, Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 15 (2012) 170 - 180.
4. B. Leśniewska, M. Gontarska, B. Godlewska-Żyłkiewicz, Selective separation of chromium species from soil by single-step extraction methods: a critical appraisal, *Water, Air and Soil Pollution*, 2017, 228:274.
5. W. Żyrnicki, J. Borkowska - Burnecka, E. Bulska, E. Szmyd, *Metody analitycznej spektrometrii atomowej – teoria i praktyka*, Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2010





Charakterystyka fizykochemiczna gleb pobranych z terenów zanieczyszczonych

| Kod literowo-cyfrowy próbki | Oznaczenie próbki przez Klienta | Wyniki badań | | | |
|-----------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------|----------------|---------------|
| | | skład granulometryczny | | | |
| | | ił | pył | | piasek |
| | | < 0,002 mm | 0,002 - 0,02 mm | 0,02 - 0,05 mm | 0,05 - 2,0 mm |
| GU/ 159 | 1 | 0,02 | 3,64 | 4,53 | 91,81 |
| GU/ 160 | 2 | 0,00 | 1,02 | 1,20 | 97,78 |
| GU/ 161 | 3 | 0,00 | 2,88 | 3,78 | 93,34 |
| GU/ 5198 | 4 | 0,88 | 8,47 | 8,65 | 82,00 |
| GU/ 162 | 1A | 2,84 | 18,52 | 18,97 | 59,67 |
| GU/ 163 | 2A | 2,11 | 15,13 | 18,04 | 64,72 |
| GU/ 164 | 3A | 1,99 | 14,47 | 17,92 | 65,62 |
| Jednostka | | % | | | |

(Zestawienie zawiera 7 wpisów)

Badania wykonano zgodnie z:
skład granulometryczny PB 29 Wydanie 4, 10.01.2011

Informacje dodatkowe: (nie objęte zakresem akredytacji)

| Kod literowo-cyfrowy próbki | Oznaczenie próbki przez Klienta | kategoria gleby (wg PB 29 Wydanie 4, 10.01.2011) |
|-----------------------------|---------------------------------|--|
| GU/ 159 | 1 | bardzo lekka |
| GU/ 160 | 2 | bardzo lekka |
| GU/ 161 | 3 | bardzo lekka |
| GU/ 5198 | 4 | bardzo lekka |
| GU/ 162 | 1A | średnia |
| GU/ 163 | 2A | lekka |
| GU/ 164 | 3A | lekka |



| Kod literowo-cyfrowy próbki | Oznaczenie próbki przez Klienta | Zawartość w % p.s.m. | |
|-----------------------------|---------------------------------|----------------------|-----------|
| | | C-org. | Próchnica |
| GU/605/159 | 1 | 4,26 | 7,34 |
| GU/605/160 | 2 | 1,08 | 1,86 |
| GU/605/161 | 3 | 3,12 | 5,38 |
| GU/605/162 | 1A | 1,68 | 2,90 |
| GU/605/163 | 2A | 1,80 | 3,10 |
| GU/605/164 | 3A | 2,52 | 4,34 |
| GU/605/5198 | 4 | 5,88 | 10,14 |

(Zestawienie zawiera 7 wpisów)

Badania wykonano zgodnie z:

gleby mineralne:

PB 28 Wydanie 2, 12.01.2011

*** gleby organiczne:

PN-ISO 14 235: 2003

| Kod literowo-cyfrowy próbki | Informacje ogólne | | | Kwasowość | | Potrzeby wapnowania | Zawartość składników przyswajalnych (w mg/100 g gleby) | | | | | |
|-----------------------------|---------------------------------|---------------|------------------------------|-----------|----------|---------------------|--|---------------|------------------|--------------|--------|---------------|
| | Oznaczenie próbki przez Klienta | Rodzaj użytku | Kategoria agronomiczna gleby | pH w KCl | Odczyn | | Fosfor | | Potas | | Magnez | |
| | | | | | | | P ₂ O ₅ | Ocena | K ₂ O | Ocena | Mg | Ocena |
| GU/605/159 | 1 | zielone | lekka | 7,3 | zasadowy | zbędne | 8,2 | niska | 5,2 | niska | 4,3 | średnia |
| GU/605/160 | 2 | zielone | bardzo lekka | 7,8 | zasadowy | zbędne | 4,2 | bardzo niska | 4,3 | niska | 1,6 | niska |
| GU/605/161 | 3 | zielone | bardzo lekka | 7,7 | zasadowy | zbędne | 5,1 | niska | 16,2 | wysoka | 4,9 | wysoka |
| GU/605/162 | 1A | zielone | średnia | 7,3 | zasadowy | zbędne | 38,8 | bardzo wysoka | 8,2 | niska | 7,1 | wysoka |
| GU/605/163 | 2A | zielone | średnia | 7,4 | zasadowy | zbędne | 33,0 | bardzo wysoka | 4,0 | bardzo niska | 5,3 | średnia |
| GU/605/164 | 3A | zielone | średnia | 7,4 | zasadowy | zbędne | 35,2 | bardzo wysoka | 4,7 | bardzo niska | 6,5 | średnia |
| GU/605/5198 | 4 | zielone | średnia | 7,2 | obojętny | zbędne | 5,9 | niska | 4,3 | bardzo niska | 9,3 | bardzo wysoka |

(Zestawienie zawiera 7 wpisów)

Badania wykonano zgodnie z:

pH_{wKCl}

PB 23 Wydanie 4, 24.01.2013

P₂O₅ (gleba mineralna)

PN-R-04023: 1996

P₂O₅ (gleba organiczna)

PN-R-04024: 1997

K₂O (gleba mineralna)

PN-R-04022: 1996 + Az1: 2002

K₂O (gleba organiczna)

PN-R-04024: 1997

Mg (gleba mineralna)

PN-R-04020: 1994 + Az1: 2004

Mg (gleba organiczna)

PB 20 Wydanie 4, 24.01.2013





| Gleba | pH _{KCl} | Materia organiczna, % | Całkowita zawartość Cr, mg/kg, n=3 |
|-------|-------------------|-----------------------|------------------------------------|
| 1 | 7.3 | 7.34 | 141.9 ± 6.1 |
| 2 | 7.8 | 1.86 | 68.6 ± 5.0 |
| 3 | 7.7 | 5.38 | 2336 ± 30 |
| 4 | 7.2 | 10.14 | 283.9 ± 7.9 |
| 1A | 7.3 | 2.90 | 41.8 ± 3.2 |
| 2A | 7.4 | 3.10 | 26.0 ± 0.9 |
| 3A | 7.4 | 4.34 | 96.9 ± 2.8 |